ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 JUIN 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre Secrétaire d'État a l'Éducation Nationale et a la Jeunesse** adresse ampliation de l'arrêté, en date du 15 juin 1943, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Gaston Ramon** pour occuper, dans la Section des Académiciens libres, la place vacante par le décès de M. *Jules-Louis Breton*.

Il est donné lecture de cet arrêté.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Gaston Ramon** prend place parmi ses Confrères.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la lumière sur l'activité du benzopyrène en solution lipidique*. Note de MM. **Gustave Roussy**, **Paul** et **Maurice Guérin**.

L'action de la lumière sur le cancer provoqué par les agents chimiques, surtout par le goudron, a été étudiée par divers auteurs. Ceux-ci ont expérimenté, soit en soumettant les animaux à la lumière des différentes parties du spectre, soit en les plaçant complètement à l'abri de la lumière. Les résultats sont restés jusqu'ici contradictoires.

Le problème a été repris dans ces dernières années, et sur une plus grande échelle, depuis la découverte des corps synthétiques cancérigènes, du benzopyrène en particulier.

C'est ainsi que Maisin (1) en 1934 signalait, d'abord avec Liégeois, l'action vraisemblable de la lumière de Wood sur l'activité cancérigène du 1.2-benzopyrène, puis démontrait avec de Jonghe que la lumière solaire hâtait l'apparition des tumeurs chez les animaux soumis à un badigeonnage par le benzopyrène. Avec ce même corps Taussig, Z. K. Cooper et M. G. Seelig (2) notaient, en 1938, chez des souris soumises à des irradiations ultraviolettes

---

(1) J. Maisin et A. de Jonghe, *C. R. Soc. Biol.*, 117, 1934, pp. 111-114.

(2) *Surg. Gynec. and Obstr.*, 66, 1938, pp. 989-993.

avec ou sans injection d'hématoporphyrine, substance photo-sensibilisante, une légère augmentation d'incidence du cancer (10 % après 6 mois de badigeonnage). Par contre, en lumière ordinaire, Morton, Luce Clausen et E. B. Mahoney ([3]) n'ont pas constaté d'action analogue.

Mais l'influence plutôt favorisante de la lumière semble s'exercer, d'après ces auteurs, non point par action directe sur le benzopyrène, mais bien par action générale, indirecte, sur l'organisme des animaux, en modifiant leur potentiel de réaction à l'égard du cancer.

Nous avons repris ces expériences à l'Institut du Cancer, durant ces dernières années, et nous avons expérimenté, soit avec du benzopyrène exposé à la lumière, soit avec ce même corps maintenu à l'obscurité. Pour que cette étude ait en même temps une portée pratique, c'est-à-dire qu'elle fournisse une indication sur la conservation possible de la valeur cancérigène du benzopyrène en solution, nous avons utilisé du benzopyrène en solution à 1/1000 dans l'huile d'olive neutre.

Cette solution a été répartie dans deux flacons de verre blanc, fermés avec un bouchon de liège; l'un est resté exposé à la lumière du jour, mais non au soleil, tandis que l'autre fut enveloppé dans un double papier noir et conservé à l'obscurité.

L'activité de la solution de base, avant toute exposition à la lumière ou à l'obscurité, a été éprouvée au moyen d'injections de 1^{cm^3} sous la peau de 10 rats blancs, mâles ou femelles, âgés de 6 mois environ. Tous les animaux présentèrent une tumeur, dont une seule régressa après avoir atteint le volume d'une noisette, 1 an après le début de l'expérience. Les autres animaux atteints de tumeurs succombèrent au bout de 8 mois de survie en moyenne.

On institua ensuite diverses séries d'expériences en utilisant une solution huileuse de benzopyrène conservée soit à la lumière, soit à l'obscurité, durant un temps variant de 3 à 6 et à 18 mois. Des rats, au nombre de 10 par série, âgés également de 6 mois, et par moitié mâles et femelles, reçurent donc sous la peau, une quantité de solution huileuse, soit 1^{cm^3}.

Dans une première série (série A, solution huileuse, après 3 mois d'exposition), on obtient, avec la solution huileuse exposée à la lumière, 9 tumeurs tuant les animaux au 9e mois en moyenne, alors qu'avec la solution maintenue à l'obscurité, on obtenait 8 tumeurs avec une survie de 8 mois.

Dans une deuxième série (série B, solution huileuse, après 6 mois d'exposition), les animaux injectés avec la solution soumise à la lumière donnent 6 tumeurs sur 9 rats, le dernier ayant succombé prématurément (avec mort vers 8 mois 1/2 en moyenne), alors que la série des animaux injectés avec la solution de benzopyrène placée à l'obscurité en donne 8 sur 9, avec une survie de 7 mois 1/2.

([3]) *Amer. J. Rœnt.*, 43, 1940, n° 6, pp. 896-898.

Enfin, *dans une troisième série* (série C, utilisant une solution conservée pendant 18 mois, soit à la lumière, soit à l'obscurité), le nombre des tumeurs est seulement de 4 sur 10 rats, avec mort au 8e mois en moyenne, pour la solution exposée à la lumière, tandis que le chiffre des tumeurs se maintient encore à 7, avec mort seulement après 9 mois 1/4 en moyenne, avec la solution exposée à l'obscurité.

Dans l'ensemble de ces trois séries d'expériences échelonnées sur 3, 6 et 18 mois, on voit donc que les résultats divergent suivant que la solution huileuse de benzopyrène est soumise à la lumière ou maintenue à l'obscurité.

Dans les séries de solution exposée à la lumière, le résultat le plus net concerne le pourcentage des tumeurs : ce pourcentage présente une chute significative allant de 90 à 66 %, et enfin 40 %, alors que dans les séries de solution soumise à l'obscurité, le pourcentage oscille autour de 80 %, en allant de 88 à 70 %.

En ce qui concerne le moment de la mort des animaux atteints de tumeur, la durée moyenne traduit indirectement le temps de latence des tumeurs, puisque la plupart de celles-ci évoluent de façon comparable en 2 ou 3 mois. On remarque alors que, dans les séries d'animaux injectés avec des solutions exposées à la lumière, cette durée moyenne tend à s'abaisser de 9 mois à 8 mois suivant l'accroissement du temps d'exposition, tandis que, dans la série d'animaux injectés avec des solutions soumises à l'obscurité, la durée moyenne tend inversement à s'allonger de 8 mois environ à 9 mois 1/4.

Ce fait est-il le résultat d'un pouvoir photo-activant de la lumière sur le pouvoir cancérigène du benzopyrène ? L'écart d'un mois de moyenne est trop faible, surtout du fait du nombre d'animaux trop restreint, pour que l'on puisse lui accorder une valeur significative. Par ailleurs cette action activante paraît en opposition avec l'autre constatation beaucoup plus nette de la réduction du pourcentage du nombre de tumeurs, presque de moitié, après exposition à la lumière.

On pourrait penser que cette diminution d'activité peut être provoquée par une oxydation lente du benzopyrène, mais on sait, en effet, qu'il faut une oxydation intense pour réduire le pouvoir cancérigène du goudron ainsi que l'a démontré Twort. Maisin et de Jonghe ont soutenu, par ailleurs, que seule une ozonisation intensive semble altérer le pouvoir cancérigène du benzopyrène. D'ailleurs cette oxydation lente a pu s'exercer aussi bien sur la solution huileuse de benzopyrène conservée à l'obscurité que sur celle exposée à la lumière; or le pourcentage de tumeurs s'est maintenu à 70 % dans la première série (solution soumise à l'obscurité), traduisant une perte d'activité légère, si même elle existe, par rapport à l'activité normale. Pour expliquer le chiffre très faible de 40 % dans le cas d'exposition à la lumière, on est conduit à admettre une action directe des radiations lumineuses sur le benzopyrène, dont l'activité cancérigène se trouve partiellement inhibée par un mécanisme qui reste à préciser.

En terme de conclusions, la notion suivante se dégage de nos expériences : le benzopyrène, en solution huileuse, conservé à la lumière, perd une partie de son activité; cette diminution peut se traduire par un pourcentage environ deux fois plus faible de tumeurs, au bout d'un an et demi. Mais cette diminution d'activité ne se manifeste que pour des doses relativement faibles (1^{mg} dans nos expériences).

Avec des doses fortes, au contraire, le pouvoir cancérigène peut se maintenir durant des années : c'est ainsi que chez des rats injectés à la dose de 50^{mg} de benzopyrène en solution lipidique conservée pendant près de 5 ans, nous avons provoqué des tumeurs tuant les animaux dans un délai normal de 5 mois 1/2 à 6 mois.

Ainsi, du point de vue pratique, il y a intérêt à conserver à l'obscurité les solutions lipidiques de benzopyrène, surtout quand ce sont des solutions de faible concentration, pour éviter leur diminution d'activité sous l'influence prolongée de la lumière. Toutefois il nous paraît établi que des solutions à forte concentration restent encore actives, même après des années de conservation dans les conditions ordinaires du laboratoire.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Maurice Arthus** est élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie en remplacement de M. *Giuseppe Sanarelli*, décédé.

CORRESPONDANCE.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la représentation des interactions corpusculaires par l'intermédiaire de la particule de spin* 1. Note [1] de M. **Gérard Petiau**.

Nous considérons la particule de spin $h/2\pi$ représentée par les fonctions d'ondes Φ_{ik} solutions du système d'équations

$$\partial_t (A_0^4)_{ik,lm} \Phi_{lm} = [\Sigma_p \partial_p (A_p^4)_{ik,lm} + \varkappa \mu_0 c (A_4^4)_{ik,lm}] \Phi_{lm},$$

en posant d'une façon générale

$$(A_a^b)_{ik,lm} = \frac{1}{2} [(\alpha_a)_{il} (\alpha_b)_{km} + (\alpha_b)_{il} (\alpha_a)_{km}]; \quad (B_a^b)_{ik,lm} = \frac{1}{2} [(\alpha_a)_{il} (\alpha_b)_{km} - (\alpha_b)_{il} (\alpha_a)_{km}],$$

α_a et α_b représentant deux matrices hermitiennes quelconques du système des 16 matrices de Dirac.

---

(1) Séance du 17 mai 1943.

Par extension de la méthode de M. L. de Broglie [2], nous considérons deux fonctions d'annihilation, invariantes et constantes, Φ_1^0 et Φ_2^0 définies par

$$(\Phi_1^0)_{ik} = (\alpha_4 R)_{ik} \quad \text{et} \quad (\Phi_2^0)_{ik} = (\alpha_5 R)_{ik},$$

R désignant la transformation telle que

$$\alpha_p^+ = R\alpha_p R^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha_4^+ = R\alpha_4 R^{-1} \quad \left((\alpha_a^+)_{ik} = (\alpha_a)_{ki}\right),$$

et, par suite, nous avons

$$(\Phi_1^0)^\star_{ik} = (R\alpha_4)_{ki} \quad \text{et} \quad (\Phi_2^0)^\star_{ik} = (R\alpha_5)_{ki}.$$

Ces fonctions nous permettent de définir par les *transitions électromagnétiques*

$$(\Phi^0)^\star_{ik}\frac{1}{2}[(\alpha_a)_{il}(\alpha_b)_{km} \pm (\alpha_a)_{km}(\alpha_b)_{il}]\Phi_{lm}$$

des grandeurs électromagnétiques de première et de seconde espèces

$$\Phi_a = K(R\alpha_a)_{ki}\Phi_{ik} \quad \text{et} \quad \Phi'_a = K(R\alpha_5\alpha_4\alpha_a)_{ki}\Phi_{ik}.$$

Suivant le formalisme de M. L. de Broglie [3], nous représentons le système corpuscule de spin 1/2-corpuscule de spin 1 par l'équation

$$\frac{h}{2\pi i}\partial_t A_0^4 \chi_{ijk} = [H_D A_0^4 + \mathcal{H} + H^{(1)}]\chi_{ijk},$$

en posant

$$H_D = \frac{c}{\chi}[\Sigma_p \partial_p \alpha_p + \chi m_0 c \alpha_4]; \qquad \mathcal{H} = \frac{c}{\chi}[\Sigma_p \partial_p A_p^4 + \chi\mu_0 c A_4^4],$$

$$\begin{aligned} H^{(1)} = K\{ & g_1 \alpha_4 A_4^4 + g'_1 \alpha_5 A_5^4 + f_1[\alpha_0 A_0^4 - \Sigma_p \alpha_p A_p^4] \\ & + f'_1[i\alpha_{pqr}A_{pqr}^4 - \Sigma_{(qr)} i\alpha_{qr} A_{qr}^4] + g_2[i\alpha_{pqr}B_{pqr}^4 - \Sigma_{(qr)} i\alpha_{qr} B_{qr}^4] \\ & + g'_2[\alpha_0 B_0^4 - \Sigma_p \alpha_p B_p^4] + f_2[\Sigma_p i\alpha_{p4} B_{p4}^4 - \Sigma_{(qr)} i\alpha_{qr4} B_{qr4}^4] \\ & + h_2[\Sigma_p i\alpha_{p4} B_0^p - \Sigma_{(qr)} i\alpha_{qr4} B_q^r]\}\,\delta(\vec{R} - \vec{r}). \end{aligned}$$

Posant

$$(A_a^b)_{l'l} = \Phi^{\star(l')}_{l_1 l_2}(A_a^b)_{l_1 l_2, m_1 m_2}\Phi^{(l)}_{m_1 m_2}; \qquad (\alpha_a)_{m'm} = \Psi_j^{\star(m')}(\alpha_a)_{jk}\Psi_k^{(m)},$$

l'élément de la matrice de $H^{(1)}$ correspondant à la transition du système de l'état (l, m) à l'état $(l'm')$ a pour expression

$$\begin{aligned} H^{(1)}_{lm, l'm'} &= \iint_V \Phi^{(l')\star}(\vec{r})\,\Psi^{\star(m')}(\vec{R})\,H^{(1)}\Phi^{(l)}(\vec{r})\,\Psi^{(m)}(\vec{R})\,d\vec{R}\,d\vec{r} \\ &= \int_V K\{g_1(\alpha_4)_{m'm}(A_4^4)_{l'l} + \ldots + h'_2[\Sigma_p(i\alpha_{p4})_{m'm}(B_0^p)_{l'l} - \Sigma_{(qr)}(i\alpha_{qr})_{m'm}(B_q^r)_{l'l}]\}\,dr. \end{aligned}$$

Une transition d'absorption de première ou de seconde espèce sera représentée par le symbole $(l, m) \to (0, m')$ avec

$$(A_a^b)_{0_1 l} = \Phi_1^{0\star}(A_a^b)\Phi \quad \text{et} \quad (A_a^b)_{0_2 l} = \Phi_2^{0\star}(A_a^b)\Phi.$$

([2]) *Une nouvelle théorie de la lumière*, 1, 1940, p. 192, Paris.

([3]) *Ibid.*, 2, 1942, p. 70, Paris.

Avec les définitions précédentes des grandeurs électromagnétiques, nous avons

$$\begin{aligned}\mathrm{H}^{(1)}_{0_1 m', lm} = \int_{\mathrm{V}} \Big\{ & g_1 (\alpha_4)_{m'm} \Phi^{(l)}_4 + f_1 [(\alpha_0)_{m'm} \Phi^{(l)}_0 - \Sigma_p (\alpha_p)_{m'm} \Phi^{(l)}_p] \\ & + g_2 [(i\alpha_{pqr})_{m'm} \Phi^{(l)}_{pqr} - \Sigma_{(qr)} (i\alpha_{qr})_{m'm} \Phi^{l}_{qr}] \\ & + [f_2 - ih_2] [\Sigma_p (i\alpha_{p4})_{m'm} \Phi^{(l)}_{p4} - \Sigma_{(qr)} (i\alpha_{qr4})_{m'm} \Phi^{(l)}_{qr4}] \Big\} d\vec{r},\end{aligned}$$

et de même

$$\begin{aligned}\mathrm{H}^{(1)}_{0_2 m', lm} = - \int_{\mathrm{V}} \Big\{ & g'_1 (\alpha_5)_{m'm} \Phi'^{(l)}_5 + f'_1 [(i\alpha_{pqr})_{m'm} \Phi'^{(l)}_{pqr} - \Sigma_{(qr)} (i\alpha_{qr})_{m'm} \Phi'^{(l)}_{qr}] \\ & + g'_2 [(\alpha_0)_{m'm} \Phi'^{(l)}_0 - \Sigma_p (\alpha_p)_{m'm} \Phi'^{(l)}_p] \\ & + [f_2 + ih_2] [\Sigma_p (i\alpha_{p4})_{m'm} \Phi'^{(l)}_{p4} - \Sigma_{(qr)} (i\alpha_{qr4})_{m'm} \Phi'^{(l)}_{qr4}] \Big\} d\vec{r}.\end{aligned}$$

Remarquons que $\mathrm{H}^{(1)}_{0_1 m', lm}$ fait intervenir dans la représentation pseudo-vectorielle la quantité $f_2 - ih_2$, tandis que $\mathrm{H}^{(1)}_{0_2 m', lm}$ fait intervenir dans la représentation vectorielle la quantité $[f_2 + ih_2]$.

MOTEURS THERMIQUES. — *Sur le choix des compresseurs de suralimentation.* Note de M. **Jean Villey**, présentée par M. Henri Villat.

Le choix des caractéristiques des compresseurs utilisés pour la suralimentation des moteurs à explosion aux altitudes élevées soulève des questions variées et pose un problème complexe. Il est fonction de l'état (ρ_0, T_0) de l'air extérieur et du coefficient volumétrique de compression k du moteur.

La notion de rendement ne s'applique pas au compresseur envisagé en soi. Un rendement c'est le rapport entre deux grandeurs de même espèce : par exemple le travail fourni par le moteur et la chaleur dépensée. Si l'on considère isolément le compresseur de suralimentation, on y dépense du travail pour obtenir un changement d'état de l'air (comportant une augmentation de la densité) : il n'y a pas de commune mesure entre la dépense et la recette, et il ne peut être question de rendement.

On pourra néanmoins classer les compresseurs que l'on compare les uns aux autres au moyen de *coefficients économiques*, si l'on sait chiffrer le résultat obtenu pour une dépense donnée, ou la dépense exigée pour obtenir un résultat donné.

La dépense est facile à définir et à chiffrer : ce sera le travail $\mathcal{T}$ fourni par le compresseur à l'unité de masse d'air qui le traverse; mais il n'en est pas de même en ce qui concerne le résultat obtenu.

On substitue en effet à l'état (ρ_0, T_0) de l'air puisé à l'extérieur un autre état (ρ'_0, T'_0) de l'air à l'entrée du moteur [1] : on ne peut pas chiffrer ce résultat, qui comporte deux variables.

---

[1] Nous envisageons la solution classique où tout l'air d'alimentation traverse les compresseurs. Il serait plus avantageux de superposer à une cylindrée aspirée normalement une masse supplémentaire qui traverserait seule le compresseur, par une disposition analogue à celle des moteurs à transvasement (*Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 774).

Cela devient toutefois possible si l'on peut préciser le problème en imposant *a priori* une relation entre T'_0 et ρ'_0 qui permette d'éliminer T'_0. Alors ρ'_0 caractérise la valeur du résultat.

On pourra pour cela, très rationnellement, prendre comme règle de pousser l'augmentation (simultanée suivant une loi de correspondance qui caractérise le compresseur) de ρ'_0 et T'_0 jusqu'au maximum compatible avec le danger de détonation. La relation $T'_0 = f(\rho'_0)$, qui exprime cette condition, est liée à la variation de la température d'inflammation spontanée du mélange combustible en fonction de sa pression : la détonation se produit en effet lorsque la partie du mélange gazeux non encore atteinte par la déflagration se trouve portée, par la compression qu'elle subit, à la température d'inflammation spontanée.

Dans l'hypothèse d'évolutions adiabatiques, conformes au cycle théorique de Beau de Rochas, si la température d'inflammation spontanée T'_0 était indépendante de la densité, la condition $T'_0 = f(\rho'_0)$ se réduirait à la forme simple $T'_0 = \text{const.}$ Nous envisagerons cette hypothèse schématique.

S'il se trouve que les points A' de cette isotherme T'_0 correspondent à un même travail $\mathfrak{T}$ fourni par unité de masse d'air, les densités ρ'_0 obtenues pourront être prises comme coefficients économiques des compresseurs comparés. C'est ce qui se présente pour tous les compresseurs adiabatiques. En effet, si l'on considère l'énergie cinétique comme pratiquement négligeable, on a $\mathfrak{T} = C(T'_0 - T_0)$. Alors, si l'on diminue les décoordinations, le point A', qui représente l'état obtenu, se déplace sur l'isotherme T'_0 avec diminution de son entropie, donc augmentation de sa densité. Le coefficient économique maximum, pour les compresseurs adiabatiques, sera donc obtenu dans le cas de l'isentropie (décoordinations nulles).

Si l'on fait intervenir une soustraction de chaleur $|Q| = -Q$ par unité de masse, on peut continuer à déplacer le point A', sur l'isotherme T'_0, dans le sens des densités ρ'_0 croissantes. Mais ρ'_0 ne mesure plus alors un coefficient économique comparable à ceux des compresseurs adiabatiques, parce que le travail $\mathfrak{T} = C(T'_0 - T_0) - Q$ dépensé par unité de masse est devenu plus grand et variable d'un compresseur à un autre.

On pourrait, en vue de poursuivre les comparaisons, introduire le *prix de revient de la suralimentation* défini comme le travail qu'il faut dépenser par unité de masse *supplémentaire* introduite dans le moteur. Ce sera, en calculant par unité de volume de cylindrée, $w = \mathfrak{T}\rho'_0/(\rho'_0 - \rho_0)$, que l'on évalue facilement dans l'hypothèse particulière d'une compression sans décoordinations conforme à une équation polytropique, $pv^{\gamma'} = \text{const.}$

Toutefois, augmenter la masse de la cylindrée, qui semble être le but poursuivi lorsque l'on envisage le compresseur en soi, n'est pas vraiment le résultat intéressant. Ce que l'on désire, c'est augmenter la puissance du moteur. Il faut donc finalement étudier l'ensemble moteur-compresseur et comparer, pour chaque état (ρ_0, T_0), la puissance obtenue par le moteur équipé avec le

compresseur considéré à la puissance du moteur s'alimentant par lui-même.

Mais, si le moteur tolère sans détonation l'échauffement sur l'alimentation imposé par le compresseur, il pourrait tolérer, dans l'alimentation ordinaire, un coefficient volumétrique plus élevé. Il est rationnel de comparer sa puissance à celle qu'il atteindrait, sans compresseur, avec le coefficient optimum ainsi défini.

Alors, si le travail brut du cycle par unité de masse est W′ avec suralimentation, et W dans cette marche normale de comparaison, et si le rendement mécanique a les valeurs (²) θ' et θ, le rapport d'augmentation de puissance à prendre en considération pour évaluer l'intérêt du compresseur sera $\varsigma = (\rho'_0/\rho_0)[(W' - \mathfrak{T})/W](\theta'/\theta)$. Il faut d'ailleurs simultanément tenir compte du prix de revient du travail ainsi obtenu, c'est-à-dire comparer les valeurs du travail $(W' - \mathfrak{T})\theta'$ obtenu par unité de masse de mélange, donc pour une dépense donnée de combustible.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectres hertziens de solutions d'alcool.* Note de MM. **Pierre Girard** et **Paul Abadie**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Nous avons précédemment reproduit (¹) les spectres hertziens d'alcools primaires en chaîne droite. Si l'on dilue par moitié un alcool à longue chaîne dans divers diluants non polaires (benzène, hexane, huile de vaseline) et qu'on relève de nouveau son spectre hertzien, on constate que la forme géométrique et l'architecture de la molécule sont modifiées profondément et de façon très différente suivant le diluant : la molécule d'alcool nous apparaît comme extrêmement plastique et différemment déformable par le voisinage de molécules d'hydrocarbures différents.

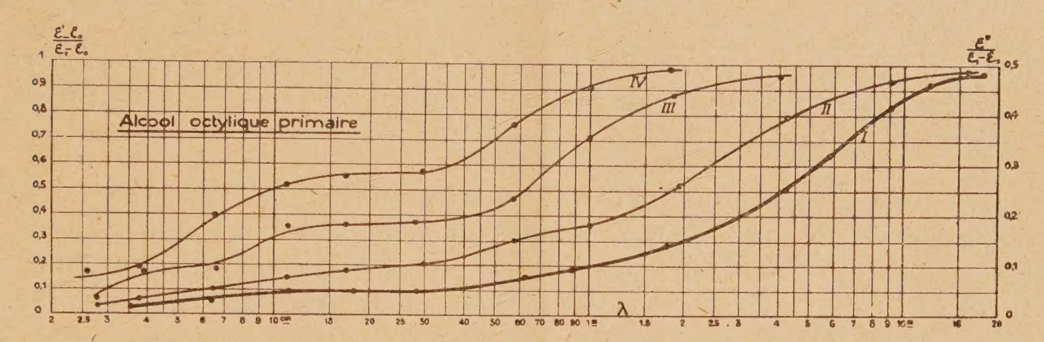
Sur la figure, le spectre I est celui de l'alcool octylique pur. Le spectre II se rapporte à sa solution dans l'huile de vaseline; le spectre III dans l'hexane et le spectre IV dans le benzène.

En passant de l'alcool pur aux solutions, nous voyons apparaître, au lieu de deux régions de dispersion, trois régions de dispersion plus ou moins nettement délimitées. Le modèle géométrique de la molécule passe de l'ellipsoïde de révolution à l'ellipsoïde à trois axes inégaux. C'est pour la solution dans l'huile de vaseline que la déformation est la moins marquée, ce qui s'explique par le grand volume moléculaire du diluant et son grand rayon d'action qui lui interdit un approche immédiat de la molécule d'alcool.

(²) Dans θ interviennent les pertes dans le mécanisme d'entraînement du compresseur par le moteur, qui transmet le travail utile $\mathfrak{T}$ (par unité de masse).

(¹) *Comptes rendus*, 215, 1942, pp. 84-86.

Le rapport des temps de relaxation τ_3/τ_2, correspondant à la troisième et à la seconde région de dispersion, est notablement plus grand pour III que pour II. Ce rapport est égal au rapport des λ correspondant aux demi-hauteurs des



régions de dispersion. La valeur élevée de ce rapport pour III signifie que, dans l'hexane, le coefficient de frottement de l'ellipsoïde correspondant aux oscillations du grand axe (3e région de dispersion) est plus grand que dans l'huile de vaseline. La molécule d'alcool est probablement plus allongée dans l'hexane que dans l'huile de vaseline.

La dilution de l'alcool dans un diluant fluide (hexane, benzène) déplace l'ensemble des régions de dispersion vers les courts λ. Ceci élimine l'hypothèse que, dans le spectre de l'alcool pur, la première région de dispersion correspondrait à des oscillations du groupement CH^2OH dans la molécule : le temps de relaxation de telles oscillations ne dépendrait en effet que de frottements internes et non pas de la viscosité du milieu. Le spectre entier avec ses deux régions de dispersion se rapporte donc bien à la molécule considérée comme un ensemble rigide oscillant dans le champ alternatif.

Le déplacement des régions de dispersion sur l'axe des λ ne suit d'ailleurs pas une loi de proportionnalité à la viscosité (η) comme l'énonce la théorie de Debye. Il se trouve en effet que les valeurs de (η) sont très voisines pour les solutions dans l'hexane et le benzène. Cependant le spectre III est nettement déplacé vers les grands λ par rapport au spectre IV. De même la valeur de (η) pour l'alcool dans l'huile de vaseline dépasse d'environ 50 % la valeur de (η) pour l'alcool pur, et cependant les spectres I et II se situent dans la même région de λ. Rien ne montre plus directement que la viscosité qui intervient dans la dispersion (viscosité d'oscillation) n'est pas celle que nous savons mesurer. D'où notre incapacité d'évaluer τ et d'atteindre par cette voie les dimensions moléculaires.

Nous avions déjà montré [2] que les courbes de dispersion et d'absorption de l'alcool propylique varient et de façon différente quand on le dilue dans l'hexane et le benzène. Mais, faute de disposer alors de λ assez courts, nous ne

---

[2] *Comptes rendus*, **209**, 1942, p. 874

pouvions juger de la forme de la courbe de dispersion, et la molécule n'était pas assez longue pour apprécier nettement l'effet de déformation auquel aboutissent les fortes interactions entre le diluant et l'alcool.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur une mesure de l'énergie des rayons γ de l'isotope radioactif* ^{52}V *du vanadium*. Note de M. **Julien Martelly**, présentée par M. Aimé Cotton.

Ainsi que l'a signalé Fermi (1), la désintégration β^- de ^{52}V s'accompagne d'une émission γ. Mlle T. Yuasa (2), en étudiant à la chambre de Wilson des paires d'électrons matérialisées par ce rayonnement, a pu lui attribuer l'énergie $1,57 \pm 0,10$ MeV. Nous avons déterminé cette même grandeur par la mesure du coefficient d'absorption dans Pb, Fe et Cu. Les sources utilisées sont des échantillons d'oxyde de vanadium irradiés au cyclotron du Laboratoire de M. Joliot au Collège de France; les neutrons, issus de Be bombardé par des deutons de 7 MeV et ralentis dans la paraffine, produisent l'isotope radioactif par la réaction $^{51}V(n\gamma)^{52}V$. *L'homogénéité du rayonnement* γ a été prouvée par des mesures préliminaires faites en interposant des écrans sur le trajet d'un large faisceau pénétrant dans une chambre d'ionisation. Les rayons β sont pratiquement absorbés par 3^{mm} d'aluminium et le rayonnement restant subit une absorption rigoureusement exponentielle dans le plomb jusqu'à 2^{cm}. D'autres mesures de précision moindre, utilisant la détection par compteurs, ont vérifié cette loi jusqu'à 10^{cm} de Pb. Puis, nous avons déterminé le coefficient d'absorption sur des faisceaux assez étroits pour que sa relation avec l'énergie des photons soit calculable. Le récepteur était alors un compteur dont les parois sont doublées de 1^{mm} de Pb.

Dispositif. — La *source* est constituée par un tube, tantôt en verre, tantôt en carton, de diamètre $2^{cm},5$ et de longueur 13^{cm}, contenant V^2O^5 en poudre, et fermé à une extrémité par un disque de plomb de 2^{mm} d'épaisseur. Les rayons émis dans la direction de l'axe traversent ce *filtre*, puis, après un trajet d, sont diaphragmés par un écran de plomb de 10^{cm} d'épaisseur percé d'un *canal* de 2^{cm} de diamètre. Après un nouveau trajet l, ils atteignent le *compteur* qui a une largeur de 2^{cm} et une longueur utile de 3^{cm} environ; il est protégé par une enceinte en briques de plomb, laissant passer le faisceau par une fente étroite. L'épaisseur de plomb séparant le compteur de la source n'est nulle part inférieure à 10^{cm}, exception faite du canal. L'*écran absorbant*, de forme cylindrique, placé devant le canal, est d'un diamètre peu supérieur à celui-ci, afin de réduire au minimum son rôle diffusant. Sa hauteur x a été choisie pour se rapprocher des conditions *optima* au point de vue de l'erreur statistique de

(1) Fermi et ses collaborateurs, *Proc. Roy. Society*, 149, 1935, p. 522.

(2) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 414.

numération des photons; les écrans de cuivre et de fer ont 5^{cm}, celui de plomb 4^{cm}.

Expériences. — L'échantillon de V^2O^5 est irradié 10 minutes et mis en place quelques dizaines de secondes après. On enregistre d'abord n photons avec l'écran pendant t minutes, puis m photons sans écran pendant les t minutes suivantes. Le coefficient d'absorption μ est donné par la relation $ne^{+\mu x} = me^{+\lambda t}$. On élimine l'erreur due aux pertes du numérateur en choisissant t pour que $n = m$. Cette précaution devint inutile lorsque nous pûmes utiliser le numérateur rapide, créé au Laboratoire par M. A. Berthelot, et dont les pertes sont insensibles à la cadence de 1000 coups/min., qui n'a pas été atteinte ici. Nous pouvons alors réaliser la condition $\lambda t = \mu x/2$, qui rend minimum l'erreur statistique. De toutes façons les deux facteurs $e^{\mu x}$ et $e^{\lambda t}$ sont du même ordre de grandeur et une erreur sur λ entraîne une erreur sur μ. A la suite de mesures précises ([3]), nous avons utilisé dans nos calculs la valeur 3,74 min. pour la période de ^{52}V, au lieu de la valeur 3,9 min admise jusqu'ici par les *Tables de Constantes*.

Une correction a été faite pour tenir compte des photons qui, après diffusion dans l'absorbant, parviennent tout de même au récepteur et diminuent le coefficient d'absorption. Le calcul en est malaisé, car la plupart des photons subissent plusieurs chocs Compton. Mais nous avons pu déterminer empiriquement ce terme correctif, en remarquant qu'il varie en fonction de d et de l, comme $(d + l/dl)^2$ (d et l sont respectivement les distances de l'écran à la source et au récepteur). Il est pratiquement peu modifié lorsqu'on passe d'un écran à l'autre, car, pour tous les trois, la surface, la densité superficielle δ, le coefficient μ/ρ sont à peu près les mêmes, et l'effet Compton est ici très supérieur à tous les autres termes d'absorption. Nous avons utilisé deux dispositifs, l'un avec $d = l = 20^{cm}$, l'autre avec $l = 35^{cm}$ et $d = 40^{cm}$; μ/ρ doit être corrigé de Δ pour le premier, $0,3\,\Delta$ pour le second, et l'expérience nous donne la différence $0,7\,\Delta$, d'ailleurs peu supérieure aux erreurs statistiques. Les valeurs trouvées sont en cm^2/g : 0,0022 avec le plomb, 0,0011 avec le fer, 0,0009 avec le cuivre, alors que μ/ρ est environ 0,05 cm^2/g. Une moyenne pondérée conduit à $\Delta = 0,0022$, ce qui nous permet d'extrapoler nos résultats vers les conditions idéales de finesse du faisceau. D'une cinquantaine d'expériences faites dans des conditions diverses nous déduisons les valeurs suivantes de μ/ρ en cm^2/g : dans Pb $0,0505[1 \pm (1,2/100)]$; dans Cu $0,0477[1 \pm (1,7/100)]$; dans Fe $0,0499[1 \pm (1,4/100)]$.

L'*énergie des photons* en est déduite au moyen des courbes représentant les sections efficaces totales de Pb, Fe, Cu en fonction de $\alpha = h\gamma/m_0c^2$. Le terme Compton est calculé par la formule de Klein et Nishina, l'effet photoélectrique par la formule de Hall ([4]), et la matérialisation de paires d'électrons à partir

---

([3]) MARTELLY, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 767.

([4]) *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 620.

des nombres donnés par Heitler. Pour Pb, le second terme représente 17 %, le troisième 2 % du total. Pour Fe et Cu, ils sont tous deux de l'ordre de 0,5 %. Le plomb fournit ainsi $W = 1,48 \pm 0,035$, le cuivre $W = 1,47 \pm 0,05$ MeV, le fer $W = 1,39 \pm 0,04$ MeV. L'évaluation des erreurs ne tient compte que des fluctuations statistiques. Il peut y avoir aussi d'autres causes d'erreur notables, en particulier, pour le plomb, celles qui résultent de l'incertitude des formules théoriques. La concordance est néanmoins satisfaisante et nous admettons en définitive comme valeur de l'énergie des photons $W = 1,45 \pm 0,05$ MeV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'état moléculaire des corps mélangés.* Note [1] de M. **Félix Michaud**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'énergie libre mise en jeu pendant l'opération du mélange de deux liquides volatils peut s'évaluer aisément en supposant le système muni de deux parois semi-perméables, qui laissent passer respectivement chacun des deux constituants à l'état de vapeur, sous les pressions partielles d'équilibre P_1 et P_2.

En négligeant les volumes spécifiques des liquides devant les volumes spécifiques des vapeurs, on trouve

$$A = RT\left[(1-x)\,\mathrm{Log}\frac{F_1}{P_1} + x\,\mathrm{Log}\frac{F_2}{P_2}\right],$$

A est l'énergie libre cherchée; R est la constante moléculaire des gaz parfaits; T est la température absolue; x est la fraction de molécule-gramme du composant 2 contenue dans une molécule-gramme du mélange; F_1 et F_2 sont les pressions de vapeur maximums des deux composants purs.

A température constante, l'expression précédente passe par un maximum quand

$$\mathrm{Log}\frac{F_2}{P_2} - \mathrm{Log}\frac{F_1}{P_1} - \left[(1-x)\frac{d\,\mathrm{Log}\,P_1}{dx} + x\frac{d\,\mathrm{Log}\,P_2}{dx}\right] = 0.$$

Mais la loi de Duhem-Margules fait disparaître la quantité entre crochets. Il vient, par suite,

$$\frac{P_1}{F_1} = \frac{P_2}{F_2} = \frac{P_1+P_2}{F_1+F_2}.$$

Ainsi donc, *pour la concentration correspondant au maximum de l'énergie libre, les pressions de vapeur partielles ont même abaissement relatif.*

La valeur A_M de l'énergie libre est alors, en désignant par P la pression de vapeur totale du mélange,

$$A_M = RT\,\mathrm{Log}\frac{F_1+F_2}{P}.$$

Quand on connaît P_1 et P_2 en fonction de x, il est aisé de déterminer la

---

[1] Séance du 24 mai 1943.

concentration moléculaire x_M pour laquelle P_1/F_1 est égal à P_2/F_2. On peut ensuite évaluer A_M.

Les calculs ont été faits pour tous les mélanges binaires de liquides volatils, dont les pressions de vapeur partielles figurent dans *les Tables critiques internationales*. On trouve que, le plus souvent, x_M ne diffère de 0,5 que par de petits écarts, qui rentrent largement dans la marge d'imprécision provenant des erreurs expérimentales. C'est ce que montre le tableau suivant, où x_M est la concentration moléculaire du corps indiqué le second et t la température en degrés centigrades. A_M est exprimé en ergs.

	t.	x_M.	$A_M.10^{-10}$.
Tétrachlorure de carbone-iodure d'éthyle	49,99	0,505	1,69
» de carbone-acétate d'éthyle	49,99	0,509	1,695
» de carbone-benzène	49,99	0,500	1,744
Sulfure de carbone-acétone	24,78	0,61	0,786
» » » »	35,17	0,59	0,773
» » » méthylal	16,53	0,500	1,063
» » » »	35,17	0,54	1,157
» » » oxyde d'éthyle	20,0	0,515	1,30
» » » benzène	20	0,498	1,422
» » » »	25	0,499	1,49
» » » »	30	0,497	1,545
Chloroforme-acétone	35,17	0,49	2,364
» oxyde d'éthyle	17	0,497	1,027
Éthylène dibromé-dibromopropane-1.2	85,05	0,495	2,08
Acide acétique-benzène	49,99	0,500	1,268
» » toluène	69,94	0,488	0,53
Iodure d'éthyle-acétate d'éthyle	49,99	0,500	1,52
Acétone-oxyde d'éthyle	20,00	0,498	1,248
» » »	30,00	0,495	1,305
Eau-alcool méthylique	39,9	0,491	1,517
» » »	59,4	0,495	1,607
» » éthylique	20	0,56	0,914
» » »	40	0,59	1,027
» » »	55	0,595	1,078
» » »	75	0,597	1,145
» acétone	60	0,48	0,787
» alcool propylique normal	30,3	0,7	0,9
» » » »	49,9	0,69	0,871
» » » »	65,9	0,655	0,86
» » » »	79,8	0,665	0,993
» pyridine	80,05	0,69	1,344

L'énergie libre d'un mélange binaire est donc maximum, en général, pour la concentration équimoléculaire.

Les exceptions indiquent que les deux composants tendent à se combiner, non plus molécule à molécule, mais, par exemple, deux molécules de l'un à une molécule de l'autre.

C'est le cas précisément de l'alcool propylique normal, dont les mélanges avec l'eau ont, à chaud, des x_M qui ne diffèrent plus de 2/3. Le maximum d'affinité correspond donc alors à 2 molécules d'alcool propylique normal pour 3 molécules du mélange, c'est-à-dire pour une molécule d'eau.

Les mélanges d'eau et d'alcool éthylique donnent un résultat inattendu. Quand on construit la courbe qui donne x_M en fonction de la température, on trouve que, partant de 0,56 pour $t = 20$, elle s'élève et tend vers $x_M = 0,6$ quand la température monte jusqu'à 75°. La combinaison stable à chaud est donc de 3 molécules d'alcool pour 2 molécules d'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation d'acide iodeux dans l'action de l'iode sur l'azotate d'argent.* Note [1] de Mlle **Marie-Louise Josien.**

L'acide iodeux n'a pas encore été décelé. Les efforts faits pour différencier ses sels des hypoiodites et des iodates sont demeurés vains.

Seul le fait que la transformation des hypoiodites de sodium et de potassium en iodates est une réaction du second ordre semblait impliquer l'existence des iodites comme terme intermédiaire [2] et [3].

Cependant l'étude des solutions argentiques d'iode [4] nous avait amenée à soupçonner l'existence de l'acide iodeux que les expériences suivantes révèlent effectivement.

On ajoute à diverses prises d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium des quantites d'azotate d'argent croissantes, mais toujours suffisantes pour faire disparaître l'iode libre; on filtre après un temps de contact assez long pour que l'équilibre soit établi.

Les liqueurs filtrées sont ensuite dosées de trois manières différentes :

Un premier prélèvement est versé dans un excès d'anhydride arsénieux titré et additionné de bicarbonate de sodium.

Un second prélèvement est additionné d'iodure de potassium et d'acide acétique en excès; l'iode libéré est dosé par l'hyposulfite de sodium.

Dans un troisième prélèvement, on transforme la totalité de l'iode en iodate en faisant bouillir la liqueur légèrement alcalinisée, en présence de permanganate de potassium. Après destruction de l'excès de permanganate par l'alcool éthylique et filtration, le pouvoir oxydant est dosé comme pour le second prélèvement.

Les solutions dosées ne contenant ni iode libre ni ions I^- et, en l'absence d'acide periodique, le résultat des trois dosages permet d'écrire trois équations dont les inconnues x, y, z sont les concentrations moléculaires en acides hypoiodeux, iodeux et iodique.

---

(1) Séance du 16 novembre 1942.

(2) O. Liévin, *Les solutions alcalines d'iode* (*Mémoires et Travaux des Facultés catholiques de Lille*, 1923).

(3) D'Este Guiseppe, *Bolletini chimico farmaceutico*, 78, 1939, p. 117.

(4) M.-L. Josien, *Annales de Chimie*, 2e série, 5, 1936, p. 147.

En effet, le nombre de molécules d'iodate formées par l'oxydation permanganique est égal au nombre d'atomes d'iode présents dans l'essai, quel que soit leur état antérieur d'oxydation. Si l'on appelle c la concentration moléculaire en iodate ainsi mesurée, on peut donc écrire

$$x + y + z = c.$$

En second lieu, en milieu acide, on sait que

$$IOH + IH = H^2O + I^2, \qquad IO^3H + 5IH = 3H^2O + 3I^2,$$

on peut admettre parallèlement

$$IO^2H + 3IH = 2H^2O + 2I^2.$$

Si l'on appelle b la concentration atomique de la solution d'iode, de pouvoir oxydant équivalent au mélange, on aboutit à l'équation

$$2x + 4y + 6z = b.$$

Enfin, si l'on appelle a la concentration atomique de la solution d'iode équivalente au pouvoir oxydant sur l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, on est amené, pour écrire la troisième équation, exprimant ce pouvoir oxydant, à choisir entre deux hypothèses :

Si l'on admet que l'acide hypoiodeux seul réagit dans ces conditions, cette troisième équation s'écrit

$$2x = a.$$

Si au contraire l'on admet que l'acide hypoiodeux et l'acide iodeux réagissent simultanément, on a

$$2x + 4y = a.$$

La première de ces deux hypothèses s'impose car nous avons obtenu des liqueurs ne manifestant plus aucun pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux alcalin, mais présentant un pouvoir oxydant total notablement inférieur à celui qu'elles auraient dû présenter si l'on avait été en présence d'acide iodique seul.

Dans l'hypothèse adoptée, les concentrations moléculaires en acides hypoiodeux, iodeux et iodique sont donnée par les formules

$$x = \frac{a}{2}, \qquad y = \frac{6c - 2a - b}{2}, \qquad z = \frac{b + a - 4c}{2}.$$

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

	Composition des mélanges en cm³.			
Mélange....	1.	2.	3.	4.
Iode N/10	2	2	2	2
NO^3Ag N/10	4,2	4,4	4,6	4,8
Eau	93,8	93,6	93,4	93,2

Les prélèvements de 10$^{cm^3}$ sont effectués 1 heure et demie après la mise en contact, la température étant de 27°. Les concentrations moléculaires trouvées, exprimées en 10^{-5} molécules, sont

Mélange....	1.	2.	3.	4.
IOH	4,5	0	0	0
IO^2H	25,5	7,5	0,1	0,1
IO^3H	0	12	17	17

La conclusion qui paraît s'imposer est la suivante : Les mélanges obtenus par addition en quantités convenables d'azotate d'argent à des solutions iodoiodurées présentent des pouvoirs oxydants vis-à-vis de l'anhydride arsénieux d'une part, et vis-à-vis de l'iodure de potassium en milieu acide d'autre part, qui ne semblent compatibles avec le nombre total d'atomes d'iode présents que dans l'hypothèse de l'existence de l'acide iodeux à côté des acides hypoiodeux et iodique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristallographique des mélanges de carbonates de calcium et de strontium précipités. Leur décomposition fractionnée par la chaleur.* Note de MM. **Marcel Guichard** et **Jean Wyart**, présentée par M. Charles Mauguin.

On peut songer [1], pour analyser chimiquement un mélange de carbonates, dont les tensions de dissociation sont différentes, à utiliser leur décomposition fractionnée par la chaleur, en traçant par exemple la courbe donnant, en fonction du temps, la perte de poids du mélange, quand la température reste constante ou lorsqu'elle croît proportionnellement au temps. Le dispositif de pesée continue que nous avons décrit est particulièrement adapté à de telles mesures [2].

Pour les précipités des carbonates de calcium et de strontium, les résultats, obtenus par cette méthode, sont très différents suivant que les carbonates ont été obtenus à partir de la même solution ou de solutions différentes, et, dans ce dernier cas, ils dépendent des proportions du mélange.

I. Considérons d'abord le mélange des carbonates de calcium et de strontium, précipités séparément à partir des solutions de leurs chlorures par le carbonate d'ammonium. La courbe des vitesses de décomposition, à la température constante de 855°, donnant, en fonction du temps, les pertes de poids, comporte deux parties. Le carbonate de strontium ne commence à se décomposer lentement, à cette température, que lorsque tout le carbonate de calcium a été transformé en chaux et en gaz carbonique. Dans ce cas, il est possible de déduire, exactement, de la courbe précédente, les deux fractions de carbonate. L'expérience a été faite sur un mélange dont la composition était $3\,CaCO^3$, $2\,SrCO^3$. Ce mélange est constitué, comme le montrent les rayons X, d'une part par la calcite $CaCO^3$, rhomboédrique ; d'autre part par la strontianite $SrCO^3$, orthorhombique.

---

(1) M. Wolf (*Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 435) a proposé de doser les mélanges des carbonates alcalinoterreux par décomposition dans le vide en mesurant les pressions successives du gaz carbonique dégagé. Mais, d'après l'auteur, le calcul des poids, d'après les pressions et le volume de l'appareil, comporte des erreurs inévitables. Il ne signale pas les difficultés que nous développons ci-après.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 5, 1938, p. 675.

II. Considérons maintenant le mélange obtenu en précipitant simultanément les deux carbonates d'une même solution des chlorures de calcium et de strontium. Les courbes de décomposition, poids-temps, diffèrent avec la composition chimique du mélange. Pour la composition $CaCO^3$, $SrCO^3$, les diagrammes de poudre révèlent un composé défini $SrCa(CO^3)^2$ orthorhombique, intermédiaire entre l'aragonite $CaCO^3$ et la strontianite $SrCO^3$, toutes deux orthorhombiques. Les paramètres cristallins, calculés à partir des clichés de rayons X, sont, avec une précision de l'ordre de 1 % :

	a.	*b*.	*c*.
	5,05 Å	8,28 Å	5,83 Å
Aragonite................	4,94	7,94	5,72
Strontianite...............	5,12	8,40	6,08

La courbe de perte de poids, quand la température s'élève progressivement, ne marque aucune discontinuité. Elle indique cependant un ralentissement de la vitesse de décomposition quand 85 % environ du carbonate de calcium sont décomposés. Autrement dit, le produit perd son gaz carbonique, d'une manière continue, en donnant la chaux CaO, puis la strontiane SrO, sans qu'on puisse séparer les deux phases du phénomène. Le dosage, par décomposition fractionnée, de la chaux et de la strontiane, n'est pas possible dans ce cas.

Pour un mélange de formule $3\,CaCO^3$, $2\,SrCO^3$, obtenu toujours à partir d'une même solution des chlorures de calcium et de strontium, la courbe des pertes de poids, quand la température croît, est encore continue. On passe progressivement de la décomposition du carbonate de calcium à celle du carbonate de strontium. Les rayons X indiquent que le produit initial est constitué, d'une part par la calcite $CaCO^3$, rhomboédrique; d'autre part par le composé défini $SrCa(CO^3)^2$, orthorhombique, qui prédomine dans le mélange.

Si le précipité a pour formule $2\,CaCO^3$, $SrCO^3$, les diagrammes de poudre montrent qu'il est constitué par le mélange de calcite $CaCO^3$ et du composé défini $SrCa(CO^3)^2$ orthorhombique. Il est curieux de constater que la calcite, qui intervient maintenant en plus grande proportion, impose sa loi de décomposition. Car la courbe donnant les vitesses de décomposition présente une discontinuité qui marque exactement la fin de la décomposition de tout le carbonate de calcium du précipité.

Conclusion. — La précipitation simultanée des deux carbonates de calcium et de strontium ne donne pas un simple mélange de cristaux juxtaposés. Il peut se former une combinaison $CaSr(CO^3)^2$ que les rayons X définissent comme orthorhombique.

La présence de ce composé peut modifier l'allure de la décomposition fractionnée par la chaleur des mélanges de ces carbonates. Le dosage des carbonates par cette méthode n'est possible que si le mélange a été fait après

précipitation indépendante des carbonates ou si, ayant été fait par précipitation simultanée, il renferme un excès suffisant de carbonate de calcium.

Nous nous proposons de faire une étude analogue sur les mélanges de carbonate de baryum avec les carbonates de calcium ou de strontium.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des nitrates basiques de magnésium.* Note (¹) de Mme **Léone Walter-Lévy.**

L'addition de carbonate ou de bicarbonate de magnésium à des solutions très concentrées de nitrate de magnésium à la température ordinaire donne naissance au nitratocarbonate neutre $(NO^3)^2Mg$, $2CO^3Mg$, $8H^2O$ (²). A l'ébullition, vers 120°, il y a d'abord formation d'un nitratocarbonate basique et ensuite, par hydrolyse prolongée, d'un nitrate basique. Le dernier sel peut encore être obtenu en traitant les solutions de nitrate par un carbonate alcalin, une base alcaline, de l'hydroxyde ou de l'oxyde de magnésium ou du magnésium métallique.

Afin de définir le nitrate basique obtenu au cours de ces réactions, nous avons étudié la composition des phases solides en fonction du temps et de la masse des réactifs.

Les essais ont été effectués dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Les précipités ont été lavés à l'alcool, séchés sur de l'acide sulfurique (³), analysés et examinés aux rayons X par la méthode des poudres. L'anhydride carbonique a été dosé suivant la méthode de Frésénius-Classen, la magnésie sous forme de pyrophosphate de magnésium; l'acide nitrique a été évalué par différence entre l'alcalinité titrée par retour en présence d'hélianthine et la magnésie, avec des contrôles par pesée de nitrate de nitron; la teneur en eau a été déterminée par différence.

Les résultats groupés dans le tableau ci-contre, montrent que la composition des précipités obtenus dans les solutions très concentrées de nitrate est sensiblement constante, quelles que soient la nature et la quantité du réactif ajouté. Les rapports $(NO^3)^2/Mg$ et H^2O/Mg tendent respectivement vers les valeurs 0,200 et 0,80. A cette composition fixe correspond un diagramme de rayons X caractéristique N_1 se différenciant en particulier de ceux du nitratocarbonate E_N et de la brucite M. Le spectre comporte des raies intenses, légèrement diffuses et relativement peu nombreuses. Les distances réticulaires et les intensités correspondant à ces raies (⁴) sont 6,93 (FF); 4,75 (ff); 3,92 (ff); 3,46 (F);

(¹) Séance du 16 juin 1943.

(²) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1898.

(³) La dessiccation peut être aussi effectuée sur de l'anhydride phosphorique ou à l'étuve à 110°.

(⁴) L'intensité des raies, des plus fortes aux plus faibles, est indiquée par les lettres FF, F, m, f, ff, suivant une notation déjà utilisée (*Annales de Chimie*, 7, 1937, p. 120).

2,73 (ff); 2,54 (FF); 2,36 (ff); 2,14 (FF); 1,77 (F); 1,58 (F); 1,54 (F); 1,46 (F); 1,43 (ff); 1,39 (ff); 1,34 (m); 1,30 (ff); 1,27 (m); 1,23 (m); 1,18 (m); 1,16 (ff); 1,09 (m); 1,04 (f); 1,02 (m); 0,987 (m); 0,973 (f); 0,943 (m); 0,932 (f); 0,910 (f); 0,902 (f); 0,887 (m); 0,882 (ff); 0,839 (f); 0,828 (m); 0,789 (m); 0,787 (f); 0,784 (m); 0,781 (f).

Nous pouvons donc conclure à l'existence du sel basique $(NO^3)^2Mg, 4Mg(OH)^2$ formé par voie humide, à la température d'ébullition, dans les solutions de nitrate de magnésium titrant de 4 à 5 mol/litre. Dans les solutions plus diluées, la phase solide stable est l'hydroxyde de magnésium.

Après filtration et refroidissement à la température ordinaire, les solutions mères du nitratocarbonate, du nitrate basique et de l'hydroxyde laissent déposer deux nitrates basiques, dont l'un pourra vraisemblablement être identifié à un sel déjà précédemment décrit par Didier ([5]).

Masse d'eau ajoutée (*a*).	Réactif ajouté.	Quantité de réactif ajouté.	Durée de la réaction en heures.	Concentration finale des solutions (*b*).	Examen des précipités: Spectre des rayons X.	Composition chimique: $\frac{CO^3}{Mg}$	$\frac{(NO^3)^2}{Mg}$	$\frac{H^2O}{Mg}$
300g	$CO^3Mg, 3H^2O$	32g	1	4,4	E_X	0,553	0,191	1,05
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	32	4	4,5	N_1	0,010	0,197	0,86
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	32	8	4,6	N_1	0,050	0,203	0,85
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	32	12	4,6	N_1	0,007	0,208	0,82
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	32	24	4,7	N_1	0,000	0,196	0,84
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	32	48	4,8	N_1	0,000	0,203	0,88
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	4,5	N_1	0,005	0,198	0,87
300	$CO^3Mg, 3H^2O$	8	48	4,6	N_1	0,014	0,199	0,97
200	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	5,0	N_1	0,005	0,202	0,93
350	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	4,1	N_1	0,007	0,197	0,86
500	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	3,9	N_1	0,008	0,157	0,97
750	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	3,4	M	0,006	0,015	1,29
1000	$CO^3Mg, 3H^2O$	16	48	2,8	M	0,005	0,011	1,04
100	CO^3Na^2	200cm³ à 2,5 N	48	4,1	N_1	0,000	0,198	0,88
200	KOH	100cm³ à 5N	48	4,2	N_1	0,010	0,198	0,88
300	$Mg(OH)^2$	12g	48	4,4	N_1	0,000	0,185	1,03
300	$Mg(OH)^2$	12	92	4,4	N_1	0,003	0,200	0,86
300	MgO	12	48	4,5	N_1	0,000	0,198	0,88
300	Mg	8	184	4,6	N_1	0,000	0,199	0,89

(*a*) à 1kg de $(NO^3)^2Mg\ 6H^2O$. (*b*) en $(NO^3)^2Mg$ en mol/litre : le rapport $(NO^3)^2Mg$ est légèrement inférieur à l'unité, l'écart est de l'ordre de 1%; les solutions ne contiennent plus que des traces d'acide carbonique.

([5]) *Comptes rendus*, **122**, 1896, p. 935.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation des esters cétoparaconiques et le mécanisme de la réaction de cétolisation de l'ester oxalacétique.* Note [1] de MM. **Henry Gault** et **René Durand**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des travaux antérieurs ont montré que la condensation de l'ester oxalacétique avec les aldéhydes engendre soit, pour les aldéhydes aromatiques, des esters arylcétobutyrolactone-carboxyliques [esters arylcétoparaconiques (I)] [2] soit, pour les aldéhydes acycliques, des esters alcoylidène-*bis*-oxalacétiques (II) [3]

$$\begin{array}{lll} CO & — & CH—CO^2C^2H^5 \\ | & & | \\ CO & & CH—Ar(R) \\ & \diagdown O \diagup & \end{array} \qquad (I)$$

$$\begin{array}{c} H^5C^2O^2C—CO—CH—CO^2C^2H^5 \\ H—C—R \\ H^5C^2O^2C—CO—CH—CO^2C^2H^5 \end{array} \qquad (II)$$

Chacune de ces deux réactions de condensation de l'ester oxalacétique apparaît comme la somme de deux réactions consécutives. La première est vraisemblablement une réaction de fixation de l'aldéhyde à l'état de chlorhydrate (I) (condensation en présence d'acide chlorhydrique) ou d'hydrate (II) (condensation en présence de bases) [4] qui, s'établissant entre 1^{mol} d'aldéhyde et *une seule* molécule d'ester oxalacétique, engendre le cétol instable, de formule générale (III)

$$\begin{array}{lll} CO & —— & CH—CO^2C^2H^5 \\ CH & & CH—R(Ar) \\ & \diagdown & HO \\ & OC^2H^5 & \end{array} \qquad (III)$$

Dans les conditions expérimentales suivies, le cétol correspondant à un aldéhyde *aromatique* se lactonise spontanément en ester arylcétoparaconique, tandis que le cétol correspondant à un aldéhyde *acyclique* se fixe sur une deuxième molécule d'ester oxalacétique avec formation de l'ester alcoylidène-*bis*-oxalacétique, tous les essais de cyclisation lactonique ayant, dans ce dernier cas, échoué jusqu'à présent.

Nous avons repris cette étude et en nous basant sur les considérations théoriques que nous venons d'exposer, nous sommes parvenus à orienter la condensation entre l'ester oxalacétique et les aldéhydes acycliques, vers la formation des esters alcoylcétoparaconiques.

---

(1) Séance du 16 juin 1943.

(2) Wislicenus, *Ber. d. chem. Ges.*, 25, 1892, p. 3448; 26, 1802, p. 2144; H. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 35, 1906, p. 1264.

(3) H. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 3, 1907, p. 390.

(4) H. Gault et T. Wendling, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 566; H. Gault, *Exposé de Titres*, Paris, 1941.

Nous décrivons ci-après le mode opératoire que nous avons suivi pour l'obtention de l'ester cétoparaconique et de l'ester méthylcétoparaconique.

Ester cétobutyrolactone-carboxylique (*cétoparaconique*) [formule (I) R = H].

On utilise comme matière première *non pas l'ester oxalacétique libre*, *mais bien l'énolate de potassium correspondant*, préparé suivant la technique indiquée par l'un de nous ([5]), en maintenant, pendant toute la durée de l'opération, *un excès de formaldéhyde* par rapport à l'ester oxalacétique mis en œuvre.

On refroidit à — 12° une solution aqueuse de formaldéhyde à 35 % (formol du commerce) dans laquelle on verse ensuite, par portions, une bouillie aqueuse fluide d'oxalacétate de potassium refroidie elle-même vers — 5°, en ramenant chaque fois la température aux environs de — 12°. On observe un épaississement progressif de la masse qu'on abandonne ensuite pendant 1 heure dans le mélange réfrigérant. On traite ensuite à froid par la quantité d'acide chlorhydrique à 50 % correspondant à l'énolate de potassium mis en œuvre. On recueille une suspension aqueuse fluide d'un produit solide blanc que l'on sépare par filtration dans le vide.

Après recristallisation dans l'alcool, ce produit fond à 108°. Sa solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer. Il jouit de propriétés acides et peut être titré directement, comme l'ester oxalacétique lui-même, par la soude N/2 en présence de phénolphtaléine.

La détermination du poids moléculaire (titration, 173; cryoscopie, 172), le dosage de carbone et d'hydrogène, l'analyse de sa phénylhydrazone (F 142°,5). et de sa semicarbazone (F 209°) permettent de lui assigner la formule $C^7H^8O^5 = 172$, et de le considérer comme l'ester cétobutyrolactone-carboxylique.

Il est à noter qu'à la longue, les eaux mères de filtration de l'ester cétoparaconique laissent déposer un produit solide blanc (F 119°) ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer et dont nous cherchons à établir la constitution.

Ester méthylcétobutyrolactone-carboxylique (*méthylcétoparaconique*) [formule (I) R = CH^3]. — Par condensation de l'acétaldéhyde avec oxalacétique potassé et dans des conditions opératoires analogues aux précédentes, on obtient cet ester sous forme d'une huile incristallisable donnant, en solution alcoolique, une coloration rouge avec $FeCl^3$ et dont la phénylhydrazone fond à 130°.

L'étude chimique de ces esters est en cours.

Leur formation à partir de la forme énolique tautomérique de l'ester oxalacétique apporte une preuve à l'appui des vues exprimées par l'un de nous sur le mécanisme de la réaction de cétolisation des esters β-cétoniques ([6]). Les

---

([5]) H. GAULT, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 711; *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 15, p. 691.
([6]) H. GAULT, *Exposé de Titres*, Paris, 1941.

conditions expérimentales particulièrement simples dans lesquelles l'énolate oxalacétique se condense avec le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde, le comportement même de la réaction qui se poursuit, du début à la fin, en milieu hétérogène, nous amènent en effet à admettre l'explication suivante : l'aldéhyde réagissant sous sa forme d'hydrate se fixe sur la double liaison énolique de l'ester oxalacétique et le cétol instable formé perd, spontanément et simultanément, 1^mol^ d'eau et 1^mol^ d'alcool avec formation de l'ester cétoparaconique :

$$\begin{matrix} KO-C = CH-COOC^2H^5 \\ | \\ CO \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \rangle CH-R \rightarrow \begin{matrix} & HO & H \\ KO- & C & - C-COOC^2H^5 \\ & | & | \\ & CO & CH-R \\ & \diagdown & \diagup HO \\ & OC^2H^5 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} KO-C = C-CO^2C^2H^5 \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CH-R \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la persistance du pouvoir antiseptique.* Note (1) de M. **Jacques Risler**, présentée par M. Paul Portier.

Au cours de précédents travaux, nous avons déterminé de manière précise, le pouvoir antiseptique *en durée* de certaines huiles essentielles ou abiotaxines. Reprenant nos tests expérimentaux de 1931, nous avons procédé à de nouveaux réensemencements selon la technique de nos Communications antérieures (2) auxquelles on voudra bien se reporter pour la parfaite compréhension du tableau ci-dessous :

Nature du test. — Bois de Poirier imprégné à 20 % de son poids.

Milieu d'imprégnation antiseptique, thymol 66 %, terpinéol 34 %.
Date d'imprégnation antiseptique du test, 7 octobre 1931.
Date de réensemencement, 7 octobre 1942.
Temps d'imprégnation (pouvoir antiseptique en durée), 11 ans.

Nature de la culture microbienne.	Après 11 ans (*).	Nature de la culture microbienne.	Après 11 ans (*)
Staphylocoque doré	25 min.	*Bacterium coli* mésentérique.	30 min.
Bacterium coli commune	30 »	» typhique	30 »
» tétanique	35 »	Streptocoque	25 »
» diphtérique	30 »	*B. Subtilis*	40 »

(*) Temps de contact nécessaire pour obtenir la destruction de la Bactérie.

Ainsi que nous l'avons démontré, cette persistance du pouvoir antiseptique s'explique plus particulièrement par une réaction d'oxydation lente avec formation de peroxydes $C^{10}H^{16}O^4$, jouant le rôle de donneurs d'oxygène. C'est

(1) Séance du 15 février 1943.
(2) *Bulletin de l'Académie de Médecine*, 56, n° 27, 21 juillet 1931; *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 517.
(3) *Bulletin de l'Académie de Médecine*, 3e série, 106, 1931, p. 305.

pourquoi, en vue d'étudier ce dernier phénomène de manière plus attentive, nous avons repris la même expérimentation en utilisant, comme milieu antiseptique, certains corps particulièrement oxydables de la série des phénols. On sait que ces corps, présents de manière presque permanente dans les huiles essentielles, les goudrons de bois et de houille, agissent sur le milieu cellulaire microbien en provoquant la coagulation des colloïdes protoplasmiques au même titre que les alcools et les aldéhydes. Les expériences suivantes, exécutées sur plusieurs corps de la série des phénols montrent, ainsi que nous l'avons déjà suggéré, l'importance de la fonction phénolique prise séparément, en ce qui concerne le pouvoir antiseptique *en durée*, observations déjà relatées par MM. P. Portier et A. Kling, opérant sur des peintures au trichlorophénol ([2]).

Nature du test. — Bois de poirier imprégné à 20 % de son poids.

Nature de la culture microbienne.	Milieu d'imprégnation antiseptique.	Temps de contact.	Durée du pouvoir antiseptique.
Staphylocoque doré...........	acide phénique	15 min.	plus de 7 mois
Bacterium coli commune.....	*m*-crésol	15 »	» 5 »
» tétanique......	*p*- »	15 »	» 5 »

Il importe de remarquer cependant que la propriété d'oxydation des phénols ne doit pas faire oublier le rôle des facteurs physiques et physicochimiques qui contribuent aussi à exalter le pouvoir antiseptique immédiat et *en durée*, facteurs que nous avons étudiés au cours de nos travaux sur la fonction antiseptique totale ([4]).

A 15h50m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique générale, par l'organe de M. A. Cotton, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Édouard Branly* :

En première ligne................ M. Frédéric Joliot.

En seconde ligne, ex æquo *par ordre alphabétique*................. MM. Jean Becquerel, Jean Cabannes, Gustave Ribaud.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 17h15m.

A. Lx.

([4]) *La Fonction antiseptique totale*, Paris, 1937.

ERRATA.

—

(Séance du 5 avril 1943.)

Note de MM. *Alphonse-Théophile Schlœsing*† et *Désiré Leroux*, Essai de conservation des graines en l'absence d'humidité, d'air et de lumière :

Page 469, ligne 3, *au lieu de* A. Guillemin, *lire* A. Guillaumin; ligne 5, *au lieu de* cas en effet, *lire* cas, en effet, ...; renvoi (8) au bas de la page, *au lieu de* professée, *lire* professées.

Page 470, ligne 20, *lire* Dans les deux cas, les lots.....; dernier alinéa, *au lieu de* Si l'on s'en réferre, *lire* Si l'on s'en réfère....

(Séance du 28 avril 1943.)

Note de M. *Jacques Yvon*, Calcul de l'effet Zeeman transversal d'une raie octopôle de l'hélium :

Page 586, dans le tableau des éléments de matrice, *lire*, à trois reprises, — 32 *au lieu de* 193. Les figures qui suivent sont, par suite de cette erreur, quantitativement incorrectes. Les intensités (relatives) des rayonnements étudiés sont, respectivement, pour des valeurs croissantes de la valeur de Δm, qui varie de 0 à 3, d'abord pour les composantes π, puis pour les composantes σ : 12, 0, 10, 0; 0, 1, 0, 15 (rayonnement octopolaire). 18, 16, 10, 0 ; 6, 7, 10, 15 (rayonnement dipôle forcé). 6, 8, 10, 0; 0, 1, 5, 15 (rayonnement quadrupôle forcé). Les conclusions de la comparaison avec l'expérience ne sont pas modifiées.